



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11123869 A**(43) Date of publication of application: **11 . 05 . 99**

(51) Int. Cl.

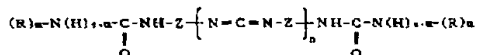
B41M 5/00
B05D 5/04
B32B 27/00
B41J 2/01

(21) Application number: **09309836**(22) Date of filing: **23 . 10 . 97**(71) Applicant: **GUNZE LTD**(72) Inventor: **KUME YOSHIMASA**
SASAKI KUNIAKI(54) **SHEET FOR PRINTING WITH WATER-BASED INK** COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheet for printing with water-based ink which is excellent in printability, water resistance, shelf stability, etc., by a method wherein a water-based ink receiving layer constituted of a composition having hydrophilic resin and an acrylamide copolymer as indispensable constituents and a base layer are laminated with an adhesive layer containing specific carbimide resin interlaid.

SOLUTION: An adhesive is prepared from single carbodiimide resin expressed by the formula (wherein R denotes C₁-C₁₂ alkyl or C₃-C₁₀ cycloalkyl, Z C₁-C₁₂ alkylene, C₃-C₁₀ cycloalkylene, C₄-C₁₆ alkylene having a cyclic or noncyclic structure, or the like, (n) an integer of 1-50 and (m) an integer of 1 or 2) or from a composition constituted mainly of the carbodiimide resin of 0.1-99.9 wt.% and adhesive resin of 99.9-0.1 wt.%. A sheet for printing with water based ink is prepared by laminating a water based ink receiving layer containing a cationic copolymer and a substrate base layer with an adhesive layer constituted of the adhesive interlaid.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平11-123869

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04	
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	F
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-309836	(71) 出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所 1 番地
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 10 月 23 日	(72) 発明者	衆 義正 滋賀県守山市森川原町 163 番地 グンゼ株 式会社滋賀研究所内
		(72) 発明者	佐々木 邦晃 滋賀県守山市森川原町 163 番地 グンゼ株 式会社滋賀研究所内

(54) 【発明の名称】 水性インク印刷用シート

(57) 【要約】

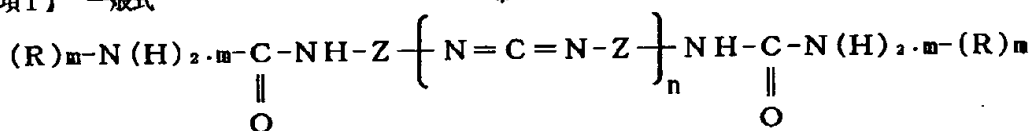
【課題】 本発明は、例えば水に浸せきされた場合、水性インク受容層 (A) の剥離、溶解、膨潤白濁、水性インクの脱落、高温多湿下に長期間保存した際の水性インクしみ、表面粘着性、強度低下等が発生しない、耐水性、印刷性、保存性に優れた水性インク印刷用シートに関する。

【解決手段】 本発明は、カルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂との組成物からなる接着層 (B) を介して、親水性樹脂、アクリルアミド系共重合体及び必要に応じて微粒子を配合してなる水性インク受容層 (A) と、支持基材層 (C) とを積層してなる水性インク印刷用シートを提供する。

【特許請求の範囲】

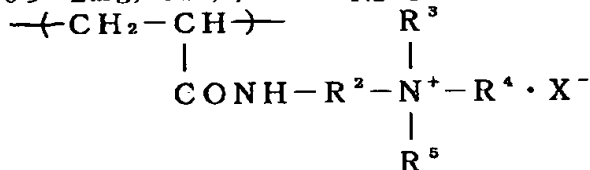
【請求項1】 一般式

*【化1】



(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す。)で示されるカルボジミド系樹脂の単独、又はカルボジミド系樹脂0.1～99.9重量%と、接着性樹脂99.9～0.1重量%とを主成分とする組成物から構成される接着層(B)を介して、カチオン性共重合体を含む水性インク受容層(A)と、支持基材層(C)とを積層してなる水性インク印刷用シート。

【請求項2】 水性インク受容層(A)は、親水性樹脂100重量部に対し、カチオン性共重合体1～100重量部及び微粒子1～180重量部を配合してなる組成物からなり、その吸水量が0.05～2mg/cm²/μ ※



(式中、R²は炭素数2～8、好ましくは2～3のアルキレン基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1～4、好ましくは1～2のアルキル基、R⁵は炭素数1～12、好ましくは1～2のアルキル基、炭素数1～12のアリールアルキル基又は炭素数1～12の脂環アルキル基、X⁻はハロゲンイオン、好ましくはCl⁻、CH₃OSO₂⁻又はC₂H₅OSO₃⁻を示す。)で表せるアクリルアミド構造単位1～35モル%からなる線状に不規則に配列してなるアクリルアミド系共重合体である請求項1、2に記載の水性インク印刷用シート。

【請求項4】 水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂は、分子内に少なくとも、1以上の水酸基(―OH基)、カルボキシル基(―COOH基)、エステル基(―COOR基)、アミン(第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アミン)を含有する熱可塑性樹脂である請求項1～3に記載の水性インク印刷用シート。

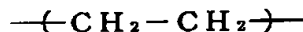
【請求項5】 支持基材層(C)は、熱可塑性樹脂からなるシート、紙、不織布の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の水性インク印刷用シート。

【発明の詳細な説明】

※mである請求項1に記載の水性インク印刷用シート。

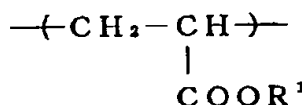
【請求項3】 水性インク受容層(A)に配合されるカチオン性共重合体は、一般式

【化2】



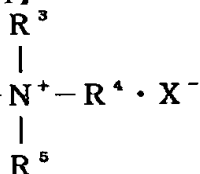
で表せるエチレン構造単位65～98.9モル%、一般式

【化3】



(式中、R¹は炭素数1～4、好ましくは1～2のアルキル基を示す。)で表せるアクリレート構造単位0.1～15モル%及び一般式

【化4】



★【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク印刷用シートに関する。更に詳しくは、例えばインクジェットプリンタ、ペンプロッタ等を用いて、水性インクで印刷されるシート(フィルムを含む)は、水に濡れた際、インク受容層(A)の剥離、膨潤白化、インクの脱落、強度の低下がなく、また、高温多湿下で保存される際、ベタツキ、ブロッキングの発生、物性低下、インク滲みがなく、印刷性、耐水性、保存性が優れる水性インク印刷用シートの提供に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えばインクジェットプリンタ、ペンプロッタ等を用いて、水性インクを印字、画像等を印刷し、定着させて、例えばオーバーヘッドプロジェクタ(OHP)等の基材として用いることができる水性インク印刷用シートとしては、種々のプラスチックからなるシート(フィルムを含む)が使用されている。斯かる水性インク印刷用シートとしては、例えばポリエステル系樹脂からなるシート又はフィルムの表面に、親水性又は吸水性を有する樹脂(以下「親水性樹脂」と称す)、例えばポリエチレンオキシド(PEO)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(P

VP)及びカルボキシメチルセルロース(CMC)のいずれか又は混合物と、カチオン性成分とを主成分とする組成物を積層若しくはコーティングしてなる水性インク印刷用シート等が知られている。

【0003】しかしながら、斯かる水性インク印刷用シートは、水に濡れたり、高温多湿下に保存されたりすると、一般的に水性インク受容層(A)を構成する、親水性樹脂が溶出し易い傾向がある。そのため、斯かる水性インク印刷用シートは、水性インク受容層(A)と支持基材層(C)との接着性が低下し、水性インク受容層(A)の剥離、溶解、膨潤白濁、水性インクの脱落、水性インクの滲み、ベタツキ、ブロッキング及び物性(例えば強度)低下等を発生する傾向があり、印刷性、耐水性、保存性が劣るものであった。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような状況に鑑みなされたものである。本発明の目的は、接着層(B)に、カルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とを主成分とする組成物を用いることにより、印刷性、耐水性、保存性を有し、機械的強度等が優れる水性インク印刷用シートを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴する処は、カルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とを主成分とする組成物から構成される接着層(B)を介して、親水性樹脂と、カチオン性共重合体であるアクリルアミド系共重合体を必須成分とする組成物からなる水性インク受容層(A)と、支持基材層(C)とを積層させてなる水性インク印刷用シートを提供する処にある。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に係る水性インク印刷用シートを構成する接着層(B)は、主鎖に反応性の高いカルボジイミド基及び末端に反応性を有するイソシアネート基を有するカルボジイミド系樹脂の単独又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂を主成分とする組成物からなるものである。この際、カルボジイミド系樹脂は、例えば、カルボジイミド系樹脂の末端に有する反応性イソシアネート基にウレア結合を導入することにより、水性インク受容層(A)及び支持基材層(C)との相溶性を向上させる傾向がある。ウレア結合を導入させてなるカルボジイミド系樹脂としては、例えば有機脂肪族ジイソシアネート(例えばイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンイソシアネート等を挙げることができる。)と、一級或いは二級有機脂肪族アミン(例えばn-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等挙げることができる。)とを反応させ、前記有機脂肪族ジイソシアネートに、例えばウレア結合

を導入後、カルボジイミド化触媒(例えば3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシドが好ましい)の存在下にカルボジイミド化してなる主鎖に反応性の高いカルボジイミド基を有する一般式1で表せるもの、或いは有機脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下に、少なくともその一部をカルボジイミド化後、例えば一級或いは二級有機脂肪族アミンを反応させて、カルボジイミドに、例えばウレア結合を導入してなり、主鎖に反応性の高いカルボジイミド基のみを有する一般式1で表せるものを例示できるが、特に制限はなく、イミド結合を導入しなくてよい。

【0007】

【化1】(式中、RはC₁~C₁₂のアルキル基又はC₃~C₁₀のシクロアルキル基を、ZはC₁~C₁₂のアルキレン基、C₃~C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄~C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈~C₁₆のアルキレン基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す。)

【0008】本発明に係る水性インク印刷用シートは、上記の主鎖に反応性の高いカルボジイミド基を有し、水性インク受容層との相溶性を有するカルボジイミド系樹脂の単独又は該カルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とを主成分とする組成物からなる接着層(B)を介して、親水性樹脂及びアクリルアミド系共重合体を主成分とする組成物からなる水性インク受容層(A)と支持基材層(C)を積層したものである。この際、カルボジイミド系樹脂の主鎖を有するカルボジイミド基は、水性インク受容層(A)に含まれる水酸基、アクリル酸、アミン(第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アミン)、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基等と化学的に反応し、水性インク受容層(A)と接着層(B)とを強固に接着させると推察される。一方、支持基材層(C)も、接着層(B)を構成するカルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とを主成分とする組成物からなる接着層(B)と強固に接着する。従って、接着層(B)を介して、水性インク受容層(A)と支持基材層(C)とが強固に積層されてなる水性インク印刷用シートを提供することができる。

【0009】本発明に係る接着層(B)を構成するカルボジイミド系樹脂に配合する接着性樹脂としては、特に制限はなく、ポリオレフィン系樹脂に、例えばマレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及び/又はそれらのエステル、酸無水物、金属塩やそれらの誘導体を共重合、例えばグラフト共重合した変性重合体を代表的なものとして例示できる。

【0010】上記の変性重合体以外の接着性樹脂としては、上記の変性重合体と同種のオレフィン系重合体又は他の成分、例えば他のオレフィン系重合体との混合物、

アイオノマー樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂 (EEA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (PVA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物等を挙げることができる。また、接着性樹脂は、これらのみに限定されず、従来公知のホットメルト系接着剤、変性エポキシ樹脂、水系ウレタン樹脂、水系アクリル樹脂、アクリル-シリコン系樹脂、紫外線硬化樹脂、反応性ポリオレフィン系オリゴマー、水系ポリエステル樹脂等も例示できる。更に、これら接着性樹脂は単独又は少なくとも2種混合しても使用できる。

【0011】本発明に係る水性インク印刷用シートにおいて、接着層(B)を構成する接着性樹脂と、カルボジイミド系樹脂とからなる組成物は、接着性樹脂0.1~99.9重量%と、カルボジイミド系樹脂99.9~0.1重量%とからなる組成物が好ましい。カルボジイミド系樹脂が0.1重量%未満では、インク受容層

(A)に含まれる親水性樹脂及びアクリルアミド系共重合体がある反応基との反応性が低下するので密着性が弱くなる傾向があり、99.9重量%を超えると、カルボジイミド系樹脂の反応基の等量数が水性インク受容層(A)に含まれる親水性樹脂及びアクリルアミド系共重合体がある反応基の等量数を越えるため、99.9重量%を越える必要はなく、また経済的でない。

【0012】本発明に係る水性インク印刷用シートの水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂としては、分子内に水酸基(-OH基)、カルボキシル基(-COOH基)、エステル基(-COOR基)及びアミン(第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アミン)等を有する熱可塑性樹脂であればよく、例えばポリ

アルキレンオキシド化合物及びその誘導体、架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエーテルポリオール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリジオキソラン樹脂、セルロース誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0013】具体的には、ポリアルキレンオキシド系化合物としては、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド化合物が挙げられる。ポリアルキレンオキシド化合物の誘導体としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の多価アルコールにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加重合して得られるポリアルキレンオキシド誘導体が挙げられる。これらポリアルキレンオキシド化合物又はその誘導体の分子量は、特に限定されず、通常では2万以上が望ましい。

【0014】架橋ポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体としては、前記のポリアルキレンオキシド化

物及びその誘導体に電子線を、例えば5~40Mrad照射したもの、或いは、前記のポリアルキレンオキシド化合物及びその誘導体に、従来から公知の架橋剤を添加し反応させて架橋したもの等を例示できる。

【0015】前記のポリアルキレンオキシド化合物及びその化合物と反応し、架橋させる架橋剤としては、従来から公知の分子内にニトリル基(-N=C=O基)を少なくとも1個有するイソシアナート系化合物を広く使用できる。具体的なイソシアナート化合物としては、n-プロピルイソシアナート、n-ヘキシルイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、フェニルイソシアナート、ヘキサジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等を挙げることができる。

【0016】アクリル系樹脂としては、特に限定しないが、例えばエチレンとアクリロニトリルの共重合体、アクリル酸エステルのけん化物等を例示することができるが、特に制限はない。

【0017】ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば酢酸ビニルポリマー或いは酢酸ビニルと他の共重合可能なモノマー(例えばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、メタアクリル酸及びそれらのエステル等)とのコポリマーをけん化法又はアルカリけん化法により得られるものを例示することができるが、特に制限はない。

【0018】ポリエーテルポリオール系樹脂としては、例えば多価アルコール、多価フェノール、アミン類等の活性水素を2個以上含有する化合物に、アルキレンオキシドを付加してなる樹脂を例示できるが、特に制限はない。

【0019】ポリビニルアセタール系樹脂としては、ポリビニルアルコール中の水酸基(-OH基)と反応性を有する化合物(例えばアルデヒド化合物、カルボキシル化合物、エポキシ化合物、イソシアナート化合物、酸無水物、N-メチロール化合物、活性化ビニル化合物、多価金属化合物等)と、ポリビニルアルコールとの付加及び/又は縮合反応生成物を挙げることができ、特に制限はない。

【0020】ポリビニルピロリドン樹脂としては、N-ビニル-2-ピロリドンをラジカル重合してなる分子量が2,000~250,000の重合体を、ポリジオキソラン樹脂としては、1,3-ジオキソラン単量体を、適宜な触媒、例えばヘテロポリ酸とカルボニル化合物とからなる複合触媒等を用いて重合したものを、またセルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カチオン化カルボキシメチルセルロース等をそれぞれ例示できる。

【0021】本発明に係る水性インク印刷用シートにおいて、水性インク受容層(A)を構成する上記親水性樹脂に配合されるカチオン性共重合体のアクリルアミド系共重合体は、一般式2で表されるエチレン構造単位65~98.9モル%、好ましくは85~97モル%、一

般式化3で表されるアクリレート構造単位0.1~15モル%、好ましくは3~7モル%と、一般式化4で表されるアクリルアミド構造単位1~35モル%好ましくは3~15モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1,000~50,000好ましくは3,000~35,000のアクリルアミド系共重合体である。

【0022】

【化2】

【0023】

【化3】(式中、R¹は炭素数1~4、好ましくは1~2のアルキル基を示す。)

【0024】

【化4】(式中、R²は炭素数2~8、好ましくは2~3のアルキレン基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1~4、好ましくは1~2のアルキル基、R⁵は炭素数1~12、好ましくは1~2のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基又は炭素数1~12の脂環アルキル基、X⁻はハロゲンイオン、好ましくはCl⁻、CH₃OSO₂⁻又はC₂H₅OSO₃⁻を示す。)

【0025】本発明に係る水性インク印刷用シートは、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂に配合されるカチオン共重合体のアクリルアミド系共重合体がエチレン構造単位を有する場合、エチレン構造単位が65モル%未満であると、アクリルアミド系共重合体の軟化点が低くなるので、水性インク受容層(A)に粘着、ベトツキが発生する傾向があり、親水性樹脂との相溶性が悪くなり水性インク受容層(A)の透明性、光沢性、機械的強度が低下する傾向がある。また、エチレン構造単位が98.9モル%を超えると、水性インクに含まれている染料の定着性が低下し易いので、水性インクで印刷された水性インク受容層(A)は、水に触れると、水性インクの脱落や、長期間保存されると、経時的に水性インク染みを発生する傾向がある。

【0026】また、水性インク印刷用シートは、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂に配合されるカチオン共重合体がアクリレート構造単位を有するアクリルアミド系共重合体である場合、アクリレート構造単位が0.1モル%未満であると、水性インク受容層(A)の耐衝撃性、屈曲性等が劣る傾向がある。また、水性インク受容層が水性インク受容層を構成する組成物からなるコーティング剤でコーティングして作製される場合、コーティング膜の密着性を悪くする傾向がある。アクリレート構造単位が15モル%を超えると、アクリルアミド系共重合体の軟化点が低くなり、水性インク受容層(A)は、粘着性やベトツキが発生する傾向がある。更に湿度依存性が大きくなり高温多湿下で保存すると水性インク染みが発生する傾向を有する。

【0027】本発明において、水性インク印刷用シートは、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂と、カチオン性重合体としてのアクリレート構造単位を有す

るアクリルアミド系共重合体とが配合され、アクリレート構造単位及び親水性樹脂に含まれる反応基と、接着層(B)を構成するカルボジイミド系樹脂に含まれるカルボジイミド基とが化学的に反応し、接着層(B)と強固に接着される。更に、カルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と、接着性樹脂とからなる組成物で構成される接着層(B)は、支持基材層(C)とも強固に接着される。従って、例えば(A)/(B)/(C)の積層構成の水性インク印刷用シートは、強靱性、耐衝撃性、屈曲性等が付与される傾向がある。

【0028】水性インク印刷用シートにおいて、水性インク受容層(A)が、親水性樹脂と、カチオン性重合体としてアクリルアミド構造単位を含有するアクリルアミド系共重合体とを配合してなる場合、アクリルアミド構造単位が1モル%未満では、水性インクに含まれる染料の定着性及び耐水性が悪化するので、経時的に、印字又は印刷された画像等の水性インク染みを発生する傾向がある。また、アクリルアミド構造単位の含有量が、35モル%を超えると、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂との相溶性が悪く、吸湿性が大きくなり、吸水量が2mg/cm²/μmを超えるので、高温多湿下で長期間保存すると、水性インク染みを発生する傾向があり、また、印字、画像印刷する際、作業性が悪くなる傾向を有する。

【0029】本発明に係る水性インク印刷用シートにおいて、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂とアクリルアミド系共重合体との配合量は、親水性樹脂100重量部に対し、アクリルアミド系共重合体1~150重量部であり、より好ましくは5~75重量部、更に好ましくは10~50重量部が望ましい。

【0030】アクリルアミド系共重合体が1重量部未満であると、接着層(B)を構成するポリカルボジイミド系樹脂のポリカルボジイミド基との反応性が劣る傾向があり、支持基材層(C)との接着性も劣るので接着強度が低下し、また水性インクに含まれるアニオン性染料の定着性も悪くなる傾向があり、水に濡れた際、印字、印刷画像などの水性インクが流れ易く、また経時的に水性インクの染みを発生する傾向がある。更に、アクリルアミド系共重合体が150重量部を超えると、吸湿性が大きくなり、粘着、ベトツキが発生する傾向があり、また吸水量が0.05mg/cm²/μm以下になり易く、本発明の水性インク印刷用シートの水性インク吸収性が低下する傾向があり、印刷性、水性インク定着性、耐水性、保存性の向上を期待できない傾向がある。

【0031】また、本発明に係る水性インク印刷用シートを構成する水性インク受容層(A)は、親水性樹脂、カチオン成分としてのアクリルアミド系共重合体と共に、水性インク受容層(A)に、被膜強度、耐引掻性、耐粘着性、耐ベトツキ性、耐ブロッキング性及び滑性等を付与するために、微粒子を配合することが好ましい。

【0032】斯かる微粒子としては、酸化セリウム、酸化シリケート、シリカゾル、アルミナゾル、アルミナ水和物、アクリルエマルジョン、アクリル-シリコン系エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、ポリエステル微粒子、アクリル酸塩被覆ポリエステル系微粒子等の無機物及び有機物の群より選ばれる少なくとも1種又は2種以上を併用してなる混合物を挙げることができる。

【0033】上記微粒子の粒径は2~750nm、より好ましくは5~500nm、更に好ましくは10~250nmを例示できる。粒径が2nm未満では水性インク受容層(A)の被膜強度向上の効果が得られず、750nmを超えると、水性インク受容層(A)は、透明性、光沢性等の光学特性の悪くなる傾向、表面平滑性を損なう傾向がある。

【0034】また、斯かる微粒子の配合量は、親水性樹脂100重量部に対し1~180重量部、より好ましくは5~160重量部、更に好ましくは10~150重量部を例示できる。微粒子の配合割合が1重量部未満では、水性インク受容層(A)に機械的強度の向上、耐粘着性、耐ベタツ性、耐ブロッキング性等を付与できない傾向があり、180重量部を超えると水性インクの吸収性能が低下し、印字性、印刷性を悪くする傾向がある。

【0035】更に、他の微粒子としては、親水性樹脂とアクリルアミド系共重合体との相溶性や、アニオン性染料の定着性を向上させるために、陽性に荷電されたシリカゾル、アルミナゾル、酸化セリウム、カチオン変性アクリル系エマルジョン又は、カチオン変性アクリル-シリコン系エマルジョンでもよく、特に制限はない。

【0036】本発明に係る水性インク印刷用シートを構成する支持基材層(C)としては、熱可塑性樹脂からなるシート(フィルムを含む)、紙、不織布、織布からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0037】熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、例えばポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、現状ポリオレフィン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を挙げることができる。就中ポリエステル系樹脂、ノルボルネン系樹脂が、光沢性、機械適性、剛性等がすぐれているので特に好ましい。この際、ポリエステル系樹脂に白色無機顔料、例えば酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ等を配合したものでもよい。

【0038】ノルボルネン樹脂としては、例えば、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体を、必要に応じマレイン酸付加、シクロペンタジエンの如きポリマーで変性を行った後に、水素添加した樹脂、ノルボルネン系モノマーをエチレン、 α -オレフィン等のオレフィン系モノマーと付加型共重合させた樹脂などを挙げることができる。例えば市販品として、アートン〔日本合成ゴム(株)製〕、ゼオネックス〔日本ゼオン(株)製〕、ア

ペル〔三井石油化学工業(株)製〕等を例示でき、特に制限はない。

【0039】紙としては、アート紙、コート紙、和紙、中性紙、合成紙等や、紙と適宜なプラスチックフィルム等をラミネートしてなるシート、紙に合成樹脂を含浸せしめたシート等を挙げることができ、特に制限はない。不織布としては、例えば適宜な熱可塑性樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等)を溶融紡糸してなる繊維を、例えばバインダー接着法、機械結合法、ヒートボンド法、スパンボンド法、メルトブロー法、水流結合法等で、例えば目付け量10~250g/m²のものを例示できる。更に、支持基材層(C)として、天然繊維又は合成繊維からなる織布等を使用してもよい。この際、斯かる紙、不織布、織布等は、これらの支持基材層に水性インク受容層(A)を含浸せしめて水性インク印刷用シートを作成することができる。

【0040】更に、本発明に係る支持基材層(C)は、用途(例えばカラーフィルター等)によっては、これら以外の支持基材として、例えばガラス、木材からなる薄板(例えば、ベニヤ板、合板)でもよい。

【0041】本発明に係る水性インク用シートとしては、親水性樹脂、アクリルアミド系共重合体及び必要に応じて微粒子とを配合してなる組成物から構成される水性インク受容層(A)と、水性インク受容層と相溶性があり、主鎖に反応性が高いカルボジイミド基を有するカルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と、接着性樹脂との組成物からなる接着層(B)及び支持基材層(C)とからなる(A)/(B)の2層構成、(A)/(B)/(A)及び(A)/(B)/(C)の3層構成、(A)/(B)/(C)/(B)/(A)の5層構成等が好ましい。

【0042】斯かる構成の水性インク印刷用シートにおいて、水性インク受容層(A)のカチオン性成分であるアクリルアミド系共重合体は、従来の水性インク印刷用シートの水性インク受容層に含まれている親水性を有するカチオン性成分(例えば、第4級アンモニウム塩、ポリアルキレンアミン、ポリビニルアルコールや澱粉等からなるカチオン化ポリマー等)より高分子であり、水に対し比較的難溶性である。しかも、エチレン構造単位、アクリレート構造単位及びアミド構造単位が特定された範囲から構成され、接着層(B)に含まれるカルボジイミド系樹脂のカルボジイミド基と化学的に反応すると考えられる。更に、該接着層(B)は、接着層(B)を構成するカルボジイミド系樹脂の単独又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とからなる組成物によつて支持基材層(C)と強固に接着される傾向を有する。

【0043】従って、水性インク受容層(A)を有する水性インク印刷用シートは、耐水性、耐湿性、耐粘着性、耐ベタツキ性、耐ブロッキング性、印字及び印刷画

10

20

30

40

50

像の再現性が優れた印刷性、定着性を付与することが期待できる。また、該水性インク印刷用シートを水に浸せきしても、水性インク受容層(A)と支持基材層(C)とが、カルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とからなる接着層(B)を介して強固に積層されるので、水性インク受容層(A)の脱落、溶解、膨潤白濁、強度低下等の発生もなく、また高温多湿下に、印字及び画像等が印刷されたシートを長期間保持しても水性インク染みの発生しない傾向を有する保存性がすぐれたものである。更に、該水性インク印刷用シートは、耐光性が優れ、更に、表面固有電気抵抗値が低い傾向がある。

【0044】本発明に係る水性インク印刷用シートを構成する水性インク受容層(A)の吸水量は、 $0.05 \sim 2 \text{ mg/cm}^2 / \mu\text{m}$ が好ましい。吸水量が $0.05 \text{ mg/cm}^2 / \mu\text{m}$ 未満である場合、水性インクの吸収量が少なくなり、印刷性が悪くなる傾向がある。更に耐水性が劣るので、該水性インク印刷用シートを水に浸せきすると、水性インク受容層(A)の機械的強度等を長時間維持できない傾向がある。吸水量が $2 \text{ mg/cm}^2 / \mu\text{m}$ を超える場合、該水性インク印刷用シートを水に浸せきすると受容層(A)が膨潤し易く、印字、印刷画像等の再現性が劣る傾向があり、更に、高温多湿下で長期間(例えば約7日以上)保存されると、水性インク染みが発生する傾向がある。

【0045】更に、本発明に係る他の態様としては、親水性樹脂、アクリルアミド系共重合体及び必要に応じて微粒子を主成分とする組成物からなる水性インク受容層(A)と、カルボジイミド系樹脂を含有する支持基材層(C)とからなる、例えば(A)/(C)の2層構成、(A)/(C)/(A)の3層構成の水性インク印刷用シートを例示できる。

【0046】この際、カルボジイミド系樹脂の含有量は、支持基材層(C)が熱可塑性樹脂から成形される場合、熱可塑性樹脂99.9~50重量%、カルボジイミド系樹脂0.1~50重量%からなる組成物が好ましい。また支持基材層(C)が紙、不織布、織布等の場合、カルボジイミド系樹脂の含有量が0.1~50重量%になるように含浸若しくはコーティングすればよい。カルボジイミド系樹脂の含有量が0.1重量%未満では、水性インク受容層(A)を構成する親水性樹脂及び/又はアクリルアミド系共重合体との接着力が弱くなる傾向があり、耐水性が劣り、水性インク印刷用シートが水に浸せきされる場合、水性インク受容層(A)が脱落、溶解、膨潤白濁、強度の低下等が発生する傾向があり、高温多湿下に保存すると、印刷された水性インクの染みが発生する傾向がある。また、カルボジイミド系樹脂の含有量が50重量%を超えると支持基材層(C)が有する本来の機械的強度が失われる傾向がある。

【0047】本発明に係る水性インク印刷用シートは、

必要ならば、耐水性、印刷性、定着性、水性インク染み防止性(保存性)等を阻害しない範囲内で、(B)層及び/又は(C)層の表面、若しくは(A)層と(B)層との層間、(A)層と(C)層との層間に1種以上の樹脂からなる層を積層してもよい。斯かる樹脂としては、特に制限はないが、(A)層、(B)層及び(C)層のいずれかと同種の樹脂又は異種の樹脂でもよい。異種の樹脂としては、(A)層に含まれる親水性樹脂以外の親水性樹脂であればよく、特に制限はない。

10 【0048】本発明に係る水性インク印刷用シートにおいて、水性インク受容層(A)、接着層(B)及び支持基材層(C)を構成する各々の組成物の調製方法は、従来のポリオレフィン系組成物の調製に用いられる公知の方法で行えばよい。具体的には、リボンブレンダー、ヘンセルミキサー、タンブラー等を用いてブレンドする方法、ニーダーブレンダー、パンバリミキサー、ロールミキサー等を用いて混練する方法、1軸又は2軸押出機を用いて、熔融混練、押し出した後、造粒してペレットを製造する方法等を例示でき、特に制限はない。

20 【0049】本発明に係る水性インク印刷用シートを構成する水性インク受容層(A)、接着層(B)及び支持基材層(C)には、水性インク印刷用シートの特性(耐粘着性、耐水性、印刷性、定着性、保存性等)を阻害しない範囲内で、必要に応じて、各種の添加剤、充填材、その他の熱可塑性樹脂等を配合してもよい。例えば添加剤としては、耐熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、抗菌剤、紫外線防止剤、防臭剤、被膜形成助剤、染料又は顔料を、充填材としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、タルク、シリカ、酸化チタン、ジルコニア、金属系微粒子(アンチモン等)等を例示できる。その他の熱可塑性樹脂としては、例えばアイオノマー、熱可塑性エラストマー等を例示できるが、特に制限はなく、添加しなくても差し支えない。

30 【0050】本発明に係る水性インク印刷用シートが、少なくとも水性インク受容層(A)、接着層(B)及び支持基材層(C)からなる積層構成である場合、積層方法としては、例えば(A)/(B)/(C)となる様に、共押出機を用いて積層する共押出法、或いは(A)の表面に(B)、(C)を、又は、(C)の表面に(B)、(A)を熔融押出して、例えば(A)/(B)/(C)となるように積層する熔融押出ラミネート法、(A)と(B)と(C)とが接着剤を介して(A)/(B)/(C)となるように積層するドライラミネート法、若しくは(A)、(B)、(C)を別々に製膜し、(A)/(B)/(C)となるように重ね合わせて、加熱、加圧して積層する熱圧着法、更に、(B)又は(C)の1方面に(A)をコーティングする方法等を例示でき、特に制限はない。

40 【0051】更に、少なくとも水性インク受容層(A)

及び接着層(B)からなる(A)/(B)、(A)/(B)/(A)構成の水溶性インク印刷用シート、若しくは水溶性インク受容層(A)及びカルボジイミド系樹脂を含有する支持基材層(C)からなる(A)/(C)、(A)/(C)/(A)構成の水溶性インク印刷用シートの積層方法としては、前記と同様な方法で積層する共押出法、溶融押出ラミネート法、ドライラミネート法、熱圧着法、コーティング法等が例示でき、特に制限はない。

【0052】本発明に係る水溶性インク印刷用シートの製造方法としては、特に、制限はないが、例えば溶融積層できるTダイ法で共押出して積層するのが好ましい。具体的には、親水性樹脂100重量部に、アルキルアミド系共重合体1~100重量部及び必要に応じて微粒子1~180部を配合してなる組成物を、バレル温度80~150℃、ダイス温度100~130℃に設定した2軸押出機で溶融混練してストランド状に押し出し水冷及び又は空冷した後、水溶性インク受容層(A)を形成する、例えば粒径3mm、長さ4mmのペレットを造粒する。接着層(B)がカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とからなる組成物である場合には、同様にして、カルボジイミド系樹脂0.1~99.9重量%と、接着性樹脂99.9~0.1重量%とからなる組成物を、バレル温度30~180℃、ダイス温度50~150℃に設定した2軸押出機に投入して接着層(B)を形成するペレットを造粒する。

【0053】次いで、共押出用Tダイを共有した独立した少なくとも3台の押出機の1台に前記の水溶性インク受容層(A)を形成するペレットを、他の1台の押出機に前記の接着層(B)を形成するペレットを、更に、他のもう1台の押出機に、支持基材層(C)を形成する、例えばポリエステル系樹脂(ペレットが望ましい)を供給する。供給された各ペレットは、特に制限されず、100~130℃に加熱された押出機で溶融押し出しし、冷却ロール、水中又は空冷で冷却固化して、例えば(A)/(B)/(C)構成の水溶性インク印刷用シートを成形できる。

【0054】更に、他の構成としては、独立した5台の押出機を用いて同様にして、例えば(A)/(B)/(C)/(B)/(A)等の5層構成の水溶性インク印刷用シートを成形できる。また、(A)/(B)、(A)/(B)/(A)構成や、(A)と、カルボジイミド系樹脂が配合されてなる支持基材層(C)とを(A)/(C)、(A)/(C)/(A)に積層する場合も、上記と同様にして成形すればよい。

【0055】別の製造方法としては、本発明に係る接着層(B)又は、支持基材層(C)を形成するシートの少なくとも1方面に、水溶性インク受容層(A)として、親水性樹脂、アクリルアミド系共重合体及び必要ならば微粒子を配合してなる組成物を適宜な溶媒で溶解してなる

コーティング剤をコーティングして水溶性インク印刷用シートを成形する方法を例示できる。

【0056】コーティングする方法としては、特に制限なく、例えばグラビアコーティング、リバースロールコーティング、ディップコーティング、エアーナイフコーティング、バーコーティング等の適宜な方式でコーティング方法を例示できる。コーティング剤としては、水溶性インク受容層(A)を構成する組成物を、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、クロロホルム、酢酸エチル等の有機溶媒又はこれら有機溶媒(例えば70重量部)と水との混合溶媒に溶解してなる、例えば濃度3~35重量%の溶液を例示できる。濃度が3重量%未満では、コーティングされる水溶性インク受容層(A)の厚さが薄くなり、印字、印刷画像等の印刷性が低下する傾向になり、濃度が35重量%を超えると、コーティング剤は高粘度になり易く、水溶性インク受容層(A)の膜厚精度、作業性が低下する傾向がある。

【0057】本発明に係る水溶性インク印刷用シートは、総厚さが、5~750μmを例示できる。5μm未満では、機械的強度が弱いので、水溶性インクでの印刷適性が劣る傾向があり、750μmを超えると剛直になり、水溶性インク印刷用シートとしては実用性が制限される傾向がある。しかしながら、用途によっては使用でき、これら厚さについては、特に制限されない。

【0058】本発明に係る水溶性インク印刷用シートが、親水性樹脂とアクリルアミド系共重合体及び必要ならば微粒子を配合してなる組成物からなる水溶性インク受容層(A)と、該水溶性インク受容層(A)と相溶性を有するカルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂とからなる接着層(B)からなる(A)/(B)の2層構成、及び上記水溶性インク受容層(A)と、カルボジイミド系樹脂を含有する支持基材層(C)とからなる(A)/(C)の2層構成の場合、総厚さは5~750μm、(A)の厚さが2~150μm、(B)又は(C)の厚さが3~600μmを好ましいものとして例示でき、特に制限はない。

【0059】この際、(A)の厚さが2μm未満では、吸水量が0.05mg/cm²/μmより少量になり易く、印字、印刷性を低下させる傾向があり、150μmを超えると、水溶性インク受容層(A)の透明性が損なわれ、透明性を要求される用途には適しない。一般的に、水溶性インク受容層(A)の厚さが、接着層(B)、支持基材層(C)の厚さより厚い場合、水に浸せきされると膨潤白濁、受容層の軟化、溶出等が発生し易く、機械的強度も低下する傾向がある。また、吸水量が2mg/cm²/μmより多量になり易く、高温多湿下で長期間保存される場合、水溶性インクの受容層(A)の吸湿により物性(印刷性、透明性)変化や、印刷された水溶性インクの滲みが発生し易く、保存性が低下する傾向がある。

【0060】更に、本発明に係る水性インク印刷用シートにおいて、親水性樹脂と、アクリルアミド系共重合体及び必要に応じ微粒子を配合してなる組成物から形成される水性インク受容層(A)、該水性インク受容層(A)と相溶性を有するカルボジイミド系樹脂、又はカルボジイミド系樹脂と接着性樹脂からなる接着層(B)及び支持基材層(C)とからなる(A)/(B)/(A)、(A)/(B)/(C)の3層構成及び(A)/(B)/(C)/(B)/(A)の5層構成の場合、(A)の厚さは2~150 μ mを例示できる。(A)の厚さが2 μ m未満であると、吸水量が0.05mg/cm²/ μ mより少量になり、水性インクの吸収量が少なくなり印字性、印刷性が悪化する傾向がある。(A)の厚さが150 μ mを超えると、耐水性が劣り、該水性インク印刷用シートを水に浸せきすると、膨潤、白濁したり、受容層(A)の脱落、溶解が発生し、機械的強度が低下する傾向がある。接着層(B)の厚さは、(A)と(A)、(A)と(C)とを強固に接着できる程度であればよく、特に制限はなく、10 μ m以下、好ましくは1~3 μ mを例示できる。また、支持基材(C)の厚さは、用途によって適宜に設定すればよく、特に制限はなく、通常、3~600 μ mを例示できる。3 μ m未満では、機械的強度が低下する傾向を有し、600 μ mを超えると、剛性が高く屈曲性が劣るので用途が制限される傾向がある。

【0061】更に、本発明に係る水性インク印刷用シートが、接着層(B)を介在させないで、水性インク受容層(A)と、該水性インク受容層(A)と相溶性を有するカルボジイミド系樹脂を含有する支持基材層(C)とを、積層してなる(A)/(C)/(A)の3層構成である場合、(A)の厚さは2~150 μ mを例示できる。(A)の厚さが、2 μ m未満であると、水性インクの吸収性が劣り、印字性及び印刷性が低下する傾向を有し、150 μ mを超えると、吸水量が2mg/cm²/ μ mを超え、該水性インク印刷用シートが水に浸せきされると、水性インク受容層(A)の膨潤白濁、機械的強度の低下等が発生する傾向を有する。カルボジイミド系樹脂を含有する支持基材層(C)の厚さは、総厚さが5~750 μ mである限り用途により適宜に設定すればよく、特に制限はない。

【0062】本発明に係る水性インク印刷用シートが、水性インク受容層(A)を構成する組成物からなるコーティング材を、接着層(B)、支持基材層(C)の少なくとも一方向にコーティングしてなる、例えば(A)/(B)、(A)/(C)、(A)/(B)/(C)、(A)/(B)/(A)、(A)/(C)/(A)構成である場合、総厚さ5~750 μ m、(A)の厚さ2~150 μ m、(B)又は(C)の厚さ3~600 μ mを例示でき、特に制限はない。

【0063】この際、(A)の厚さが2 μ m未満では、

水性インクの吸収性が劣り、印字性及び画像等の印刷性が低下する傾向を、150 μ mを超えると、吸水量が多く耐水性が低下し、該水性インク印刷用シートを水に浸せきさせると、水性インク受容層(A)の膨潤白濁、被膜剥離、溶出等が発生する傾向や、高温多湿下で保存すると、吸湿による透明性が低下等が発生する傾向を有する。(B)及び(C)の厚さが3 μ m未満では、機械的強度が低下する傾向があり、600 μ mを超えると、剛性が高く、屈曲性が劣り印刷適性を悪化する傾向がある。しかし、水性インク印刷シート以外の用途には使用できる。

【0064】本発明に係る水性インク印刷用シートは、表面電気抵抗率が10¹³ Ω /cm以下、10⁸ Ω /cm以上にすることが好ましい。表面電気抵抗率が10¹³ Ω /cmを超えると、静電気により、例えば、該水性インク印刷用シートをプリンタで印字又は印刷し搬送する際、特に乾燥条件下で印刷すると静電気が発生しやすくトラブルが多発し、紙詰まりの発生や、印刷性能が低下する傾向がある。

【0065】本発明に係る水性インク印刷用シートは、例えば水性インクジェットプリンタ等を用いて水性インクで印字及び/又は画像等を印刷してなる、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)用シート、水性インクで印刷されるポスター、広告用基材、プリントラミネート用基材、バーコード印刷用基材、電飾用基材(シート及びフィルム)、カラーフィルター用基材、水性インクで印刷される各種カード(例えばプリペイドカード、IDカード、キャッシュカード、クレジットカード等)及びグラビア或いはオフセット印刷用基材等として好適に使用できる。更に、前記の印刷用途以外に、例えば包装用フィルム、光沢フィルム、農業用シート、結露防止用シート、調湿用シート、粘着シート等にも使用でき、特に制限はない。

【0066】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明を説明する。本発明は下記実施例及び比較例によって制限されるものでない。

【0067】尚、下記実施例及び比較例において、各検査項目の測定、評価は下記の方法により行った。

【0068】[耐水性]: 水性インクBJプリンタ[キヤノン(株)製BJ-620J]を用いて水性インクでパターンを印刷し、水に5日間浸せきした後、インクの滲み、インクの脱剥度合い。被膜強度を目視及び触指で評価した。

5: インク滲み、インク脱剥が認められず、触指して剥離しない。

4: 微かなインク剥離が一部の色に認められるものの、鮮明な画像、膜強度を有している。

3: インク滲み、インクの脱剥が、全色に認められ、触指により一部の被膜が剥離するが、印刷画像の認識が可

能である。

2:一部の印刷画像が認識できず、触指により被膜が容易に剥離する。

1:インクの脱落、被膜の剥離により画像認識が全くできない。

【0069】[印字性]:水性インクBJプリンタ[キヤノン(株)製BJ-620J]を用いて、シアン(藍)、マゼンタ(紅)、イエロー(黄)、ブラック(黒)、赤、緑、青の各色が隣合うように、正方形のベタ印刷用テストパターンで印刷して、各色の境界部での混色(ビーディング)、水性インクの発色性、鮮明性を評価した。

5:ビーディングがなく、印刷された水性インクの発色性、鮮明性が良好。

4:微かにビーディングを発生するが、水性インクの発色性、鮮明性が良好。

3:ビーディングが発生し、水性インクの鮮明性に欠けるが、実用可能。

2:ビーディングが酷く、水性インクの発色性、鮮明性が劣り、実用性なし。

1:鮮明性に欠け実用性がない。

【0070】[保存性]:水性インクBJプリンタ[キヤノン(株)製BJ-420J]を用いて水性インクで印字、印刷し、35℃、95%RHの条件で168時間(7日間)放置後、インクの滲みを目視評価した。

5:水性インクの滲みが全く認められない。

4:印刷パターンの輪郭部に、一部の色に僅かな滲みが認められるが、印刷画像の鮮明さは維持されている。

3:水性インクの輪郭部に、各色のインク滲みが認められ、印刷画像の鮮明性に欠ける。

2:水性インクの滲みが酷く、印刷画像の一部が認識できない。

1:印刷画像が認識できない。

【0071】[耐ベトツキ性]:水性インクBJプリンタ[キヤノン(株)製BJ-600J]を用いて水性インクで印字、画像等を印刷し、40℃、90%RHの条件で、24時間放置した後での耐指紋付着性を評価した。

○:ベトツキなし。△:触指すると容易に指紋が付着する。×:非常にベトツキ易い。

【0072】[吸水性]:JIS K-7209に準じて、面積当たりの吸水量を測定し、その値を厚さで除し

た数値($\text{mg}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$)で評価した。

【0073】[表面電気抵抗率]:JIS K-6911に準じて測定した。

【0074】実施例1

(1)水性インク受容層(A)を構成するペレットの作製。

ポリエチレンオキサイド系架橋体80重量部、アクリルアミド系共重合体10重量部及びアルミナゾル10重量部からなる組成物を、シリンダー温度170℃、ダイス温度160℃に設定されたベント式2軸押出機供給し、熔融混練してストランド状に押し出し冷却固化した後、切断して粒径3mm、長さ4mmのペレットを造粒した。

(2)接着層(B)を構成するペレットの作製。

マレイン酸変性ポリオレフィン系接着性樹脂60重量%に、カルボジイミド系樹脂40重量%を配合してなる組成物を、シリンダー温度170℃、ダイス温度150℃に設定された2軸押出機に供給し、熔融混練してストランド状に押し出し、冷却固化した後、切断して粒径3.5mm、長さ4.5mmのペレットを造粒した。

(3)支持基材層(C)を構成する樹脂。

ノルボルネン系樹脂(「アートン」日本合成ゴム(株)製)のペレットを用いた。

(4)水性インク印刷用シートの成形。

共押出用ダイスに連結された独立した3台の押出機の1台に、上記の水性インク受容層(A)を形成するペレットを、他の1台の押出機に、上記の接着層(B)を形成するペレットを、更に他の1台の押出機に、上記の支持基材層(C)を形成するペレットをそれぞれ供給した。次いで水性インク受容層(A)を形成する押出機のシリンダー温度160℃に、接着層(B)を形成する押出機のシリンダー温度180℃に、支持基材層(C)を形成する押出機のシリンダー温度280℃及び共押出用ダイス温度260℃に加熱し、各ペレットを熔融混練して共押出後、冷却固化して(A)/(B)/(C)=20/2/100=122 μm の水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐水性、印刷性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0075】

【表1】

19

20

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
耐水性	4	5	5	4	5	1	1
印字性	5	5	5	5	5	4	3
保存性	4	5	4	5	4	1	1
耐ベトツキ性	○	○	○	○	○	△	○
吸水量 mg/cm ² /μm	0.25	0.49	0.80	0.50	1.2	0.76	0.91
表面電気抵抗 率 Ω/cm	2.19 ×10 ¹⁰	1.95 ×10 ⁹	1.37 ×10 ⁸	2.01 ×10 ⁹	3.50 ×10 ¹⁰	3.27 ×10 ¹³	1.85 ×10 ¹³

【0076】実施例2

(1) 水性インク受容層(A)を形成するコーティング剤
ポリエーテルポリオール(数平均分子量Mn=8,000、20%水溶液)70重量部、アクリルアミド系共重合体(固形分19.4%のエマルジョン)20重量部、アルミナゾル(21%水溶液)10重量部及び多孔性シリカ0.02重量部からなる組成物を用いた。
(2) 接着層(B)として、カルボジイミド系樹脂(10%水溶液)100重量部の単独溶液を用いた。
(3) 支持基材層(C)として、両面がアンカー処理された透明2軸延伸ポリエステル系フィルム(100μm)(ICI社製「メリネックス705」)を用いた。
(4) 水性インク印刷用シートの成形。支持基材層(C)を形成する上記ポリエステル系フィルムの表面に、カルボジイミドからなる水溶液を、ワイヤーバーを用いてコーティングした後、100℃の熱風で1分間乾燥し、接着層(B)を形成した。次いで、該(B)層の表面に、上記の水性インク受容層(A)を形成するコーティング剤を、ワイヤーバーを用いてコーティングした後110℃の熱風で2分間乾燥し、(A)/(B)/(C)=20/2/100=122μmの水性インク印*50

*印刷シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0077】実施例3

(1) 水性インク受容層(A)を形成する組成物として、ポリエチレンオキサイド架橋体80重量部、アクリルアミド系共重合体10重量部及び微粒子としてシリカゾルを10重量部を配合してなる組成物を用いた。
(2) 接着層(B)を形成する組成物として、ウレタン系接着性樹脂30重量部と、カルボジイミド系樹脂70重量部とを配合してなる組成物を用いた。
(3) 支持基材層(C)として、片面がコロナ放電処理された乳白色の2軸延伸ポリエステル系フィルム(100μm)(東洋紡績(株)製「クリスパーG1212」)を用いた。
(4) 水性インク印刷用シートの成形。上記の支持基材層(C)のコロナ放電処理面に、接着層(B)を形成する組成物を、シリンダー温度160℃、Tダイス温度150℃に設定されたTダイスを装着した押出機を用いて、溶融押出し、厚さ2μmとなるように押出ラミネートした。次いで、該(B)層の表面に、水性インク受容層(A)を形成する上記組成物を、シリンダー温度17

21

0℃、ダイス温度160℃に設定されたTダイスを装着した押出機を用いて、熔融押出し、厚さ20μmとなるように押出ラミネートして、 $(A)/(B)/(C) = 20/2/100 = 122\mu\text{m}$ の水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0078】実施例4

(1) 水性インク受容層(A)形成するペレットの作製。ポリジオキソラン(数平均分子量20万)80重量部、アクリルアミド系共重合体10重量部及び、シリカゾル(20%水溶液)10重量部からなる組成物を、シリンダー温度140℃、ダイス温度140℃に設定されたベント式2軸押出機で熔融混練してストランド状に押出し冷却した後、切断し粒径3.0mm、長さ4.0mmのペレットに造粒した。

(2) 接着層(B)として、カルボジイミド系樹脂を用いた。

(3) 支持基材層(C)としては、厚さ100μm、目付け量60g/m²のポリエステル系不織布を用いた。

(4) 水性インク印刷用シートの成形。上記のポリエステル系不織布からなる支持基材層(C)の表面に、シリンダー温度160℃、Tダイス温度150℃に設定されたTダイスを装着する押出機を用いて、接着層(B)を形成するカルボジイミド系樹脂を、厚さ3μmになるように熔融押出し、冷却固化した後、140℃に加熱されたロールを用いて、線圧10kg・cmで圧着ラミネートした。次いで、(B)の表面に、シリンダー温度160℃、Tダイス温度150℃に設定されたTダイスを装着する押出機を用いて、水性インク受容層(A)を形成する上記のペレットを、厚さ20μmになるように熔融押出し表面温度5℃のチルロールで冷却し、 $(A)/(B)/(C) = 20/3/100 = 123\mu\text{m}$ の水性インク印刷用シートを得た。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0079】実施例5

(1) 水性インク受容層(A)を形成するペレットとして、実施例1で得られたペレットを用いた。

(2) 支持基材層(C)として、カルボジイミド系樹脂

22

20重量部と、実施例1で用いた支持基材層を形成するポリエステル系樹脂80重量部とを配合してなる組成物から造粒されたペレットを用いた。

(3) 水性インク印刷用シートの形成。共押出用Tダイスに連結された独立した3台の押出機の2台に上記水性インク受容層(A)を形成するペレットを、他の1台の押出機に上記の支持基材層(C)を形成するペレットを供給した。次いで、水性インク受容層(A)を形成する押出機のシリンダー温度160℃、支持基材層(C)を形成する押出機のシリンダー温度280℃及び共押出用Tダイス温度260℃に加熱し、熔融混練、共押出した後、冷却固化して $(A)/(C)/(A) = 20/100/20 = 140\mu\text{m}$ の水性インク印刷用シートを形成した。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0080】比較例1

水性インク受容層(A)が、アクリルアミド系共重合体を用い、接着層(B)が、カルボジイミド系樹脂を含有しないこと以外は実施例1と同様にして、水性インク印刷用シートを成形した。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0081】比較例2

カルボジイミド系樹脂の単独からなる接着層(B)を、水性インク受容層(A)と、支持基材層(C)に介在させないこと以外は、実施例2と同様にして水性インク印刷用シートを成形した。該水性インク印刷用シートの耐水性、印字性、保存性、耐ベトツキ性、吸水性及び表面電気抵抗率を表1に示した。

【0082】

【発明の効果】本発明に係る水性インク印刷用シートは、接着層(B)にカルボジイミド系樹脂の単独、又はカルボジイミド系樹脂と、接着性樹脂からなる組成物を用いることにより、優れた耐水性、印字性、耐ベトツキ性を有し、高温多湿下に長期間保存しても印字又は印刷された水性インク滲み現象の発生が少なく、また表面電気抵抗率が低いために、印刷する際、印刷トラブルが起き難い印刷適性が優れたものである。